

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/85661 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 45/50, B01J 31/24, C07F 15/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05405

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Mai 2001 (11.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 23 468.2 12. Mai 2000 (12.05.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AHLERS, Wolfgang  
[DE/DE]; Brauereistrasse 3, 67549 Worms (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,  
67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

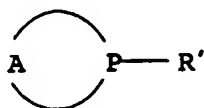
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METAL COMPLEX CARRYING A 2-PHOSPHA-TRICYCLO[3.3.1.1 (3,7)]DECYL RADICAL AS A LIGAND IN HYDROFORMYLATION

(54) Bezeichnung: METALL-KOMPLEX, DER EINEN 2-PHOSPHA-TRICYCLO[3.3.1.1 (3,7)]DECYLREST ALS LIGANDEN TRÄGT IN DER HYDROFORMYLIERUNG



(57) Abstract: According to the inventive method for the hydroformylation of ethylenically unsaturated compounds, at least one ethylenically unsaturated compound is reacted with carbon monoxide and hydrogen in the presence of a ligand-metal complex of ruthenium, rhodium, palladium, iridium and/or platinum. Said ligand-metal-complex contains a monophosphine, monophosphinite or monophosphine amidite ligand of general formula (I), wherein A, together with the phosphorus atom to which it is bonded, forms a 2-phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl radical in which one or more non-adjacent carbon atoms are optionally replaced by heteroatoms and which is optionally substituted, and R' represents hydrogen or an organic radical with a molecular weight of up to 20,000 which is bonded with a carbon atom, oxygen atom or nitrogen atom. The method is particularly suitable for the hydroformylation of internal branched olefins and is characterised in that lower pressures and/or temperatures are required for the hydroformylation than with other phosphorus ligands.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, bei dem man wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung in Gegenwart eines Ligand-Metall-Komplexes von Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und/oder Platin mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff umsetzt, wobei der Ligand-Metall-Komplex einen Monophosphin-, Monophosphinit- oder Monophosphinamidit-Liganden der allgemeinen Formel (I) umfasst, worin A zusammen mit dem Phosphoratom, an das es gebunden ist, einen 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decylrest bildet, in dem gegebenenfalls ein oder mehrere nichtbenachbarte Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind und der gegebenenfalls substituiert ist, und R' für Wasserstoff oder einen über ein Kohlenstoffatom, Sauerstoffatom oder Stickstoffatom gebundenen organischen Rest eines Molekulargewichts von bis zu 20 000 steht. Das Verfahren ist besonders geeignet zur Hydroformylierung interner verzweigter Olefine und zeichnet sich dadurch aus, dass zur Hydroformylierung niedrigere Drücke und/oder Temperaturen erforderlich sind, als mit anderen Phosphorliganden.

METALL-KOMPLEX, DER EINEN 2-PHOSPHA-TRICYCLO[[3.3.1.1 (3,7)]]DECYLREST ALS LIGANDEN TRÄGT IN DER HYDROFORMYLIERUNG

## 5 Beschreibung

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, bei dem man wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung in Gegenwart eines Ligand-Metall-Komplexes von Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und/oder Platin mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff umsetzt, sowie einen für das Verfahren geeigneten Ligand-Metall-Komplex.
- 15 Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Die Reaktion selbst ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren ab. In der industriellen Praxis fanden zunächst Cobalt-Katalysatoren Anwendung, in der Zwischenzeit haben sich jedoch überwiegend Rhodium-Katalysatoren etabliert. Um eine Stabilisierung des Rhodiumhaltigen Katalysators während der Umsetzung zu bewirken und seine Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Rhodium bei der Aufarbeitung zu vermeiden, werden im Allgemeinen Phosphorhaltige Liganden als Cokatalysatoren mit verwendet. Für niedere  $\alpha$ -Olefine hat sich insbesondere der Einsatz von Triphenylphosphan und anderen Triarylphosphanen als Cokatalysatoren bewährt (vgl. z. B. J. Falbe, New Synthesis with Carbonmonoxide, Springer, Berlin, 1980, S. 55ff). Obgleich niedere  $\alpha$ -Olefine sehr gut mit Triarylphosphan-modifizierten Rhodium-Katalysatoren hydroformyliert werden können, ist dieses Katalysatorsystem für interne und interne verzweigte Olefine sowie für höhere  $\alpha$ -Olefine wenig geeignet. So werden interne und interne verzweigte Doppelbindungen nur sehr langsam in Gegenwart eines derartigen Katalysators hydroformyliert. Daher ist bei der Hydroformylierung von Substraten mit internen und/oder internen verzweigten Doppelbindungen die Anwendung hoher Drücke und/oder Temperaturen erforderlich.
- 40 Die WO 98/42717 beschreibt Carbonylierungsreaktionen in Gegenwart von Diphosphinen, wovon wenigstens ein Phosphoratom Bestandteil einer 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decylgruppe ist.

Die FR 118524 beschreibt unter anderem die Hydroformylierung olefinischer Verbindungen in Gegenwart eines Cobaltcarbonyl-Katalysators und eines Cokatalysators in Form eines Trioxaphosphaadamantans.

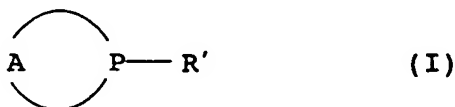
5

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen unter Katalyse eines Ligand-Metall-Komplexes von Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und/oder Platin anzugeben, mit dem

10 ethylenisch ungesättigte Verbindungen, insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit internen und/oder internen verzweigten Doppelbindungen, unter möglichst wenig stringenten Druck- und/oder Temperaturbedingungen umgesetzt werden können.

15 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, bei dem man wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung in Gegenwart eines Ligand-Metall-Komplexes von Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und/oder Platin mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff  
20 umsetzt, wobei der Ligand-Metall-Komplex einen Monophosphin-, Monophosphinit- oder Monophosphinamidit-Liganden der allgemeinen Formel I

25



umfasst, worin

30 A zusammen mit dem Phosphoratom, an das es gebunden ist, einen 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decylrest bildet, in dem gegebenenfalls ein oder mehrere nichtbenachbarte Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind und der gegebenenfalls substituiert ist, und

35

R' für Wasserstoff oder einen über ein Kohlenstoffatom, Sauerstoffatom oder Stickstoffatom gebundenen organischen Rest eines Molekulargewichts von bis zu 20 000 steht.

40 Die Erfindung betrifft außerdem einen Metall-Ligand-Komplex, der ein unter Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und/oder Platin ausgewähltes Metall und wenigstens einen oben definierten Monophosphin- oder Monophosphinit-Liganden umfasst.

45 Es hat sich gezeigt, dass ethylenisch ungesättigte Verbindungen, insbesondere solche mit internen verzweigten Doppelbindungen, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei deutlich niedrigeren Tempera-

- turen und/oder Drücken umgesetzt werden können, als zur Hydroformylierung der gleichen Substrate unter Verwendung des gleichen katalytisch aktiven Metalls mit anderen phosphorhaltigen Cokatalysatoren, wie Triarylphosphinen, erforderlich sind. Insbesondere
- 5 ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, insbesondere solcher mit internen verzweigten Doppelbindungen, bei Drücken von weniger als 100 bar, vorzugsweise weniger als 80 bar, möglich.
- 10 Tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan ist auch unter dem Trivialnamen "Adamantan" bekannt. In dem 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decylrest des erfindungsgemäß verwendeten Liganden können ein oder mehrere nichtbenachbarte Kohlenstoffatome, die vorzugsweise nicht in Nachbarstellung zum Phosphoratom stehen, durch Heteroatome, vor-
- 15 zugsweise Sauerstoffatome und/oder Stickstoffatome, ersetzt sein. Vorzugsweise sind die Kohlenstoffatome in den Positionen 6, 9 und 10 durch Heteroatome, insbesondere Sauerstoffatome, ersetzt.

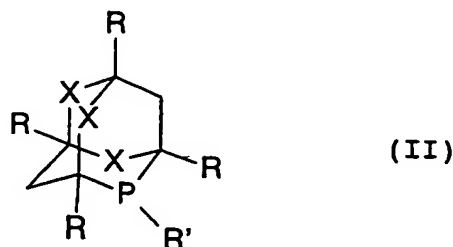
- Der 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decylrest kann mit z. B. 1
- 20 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4, Substituenten substituiert sein. Er kann insbesondere an einem oder mehreren seiner Kohlenstoffatome Substituenten tragen. Vorzugsweise tragen ein oder mehrere Kohlenstoffatome an den Positionen 1, 3, 5 und/oder 7, insbesondere alle Kohlenstoffatome an den Positionen 1, 3, 5 und 7 Substituen-
- 25 ten, die vorzugsweise identisch sind. Geeignete Substituenten sind z. B. Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Aryl und oder Aralkyl. Die Kohlenstoffatome an den Positionen 4 und/oder 8 können einen oder zwei Substituenten, z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Halogenatome, insbesondere Fluoratome, tragen.

- 30 Der Rest R' steht für Wasserstoff oder einen über ein Kohlenstoffatom, Sauerstoffatom oder Stickstoffatom gebundenen organischen Rest eines Molekulargewichts von bis zu 20 000, vorzugsweise bis zu 10 000, insbesondere bis zu 5 000. Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Liganden handelt es sich um Monophosphine, Monophosphinite oder Monophosphinamidite, d. h. der Rest R' umfasst kein Phosphoratom. Als Reste R' kommen insbesondere Alkyl, z. B. Alkyl mit 1 bis 500 Kohlenstoffatomen, das durch nicht benachbarte Heteroatome, insbesondere Sauerstoffatome und/
- 40 oder Stickstoffatome unterbrochen sein kann; Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Aralkyloxy oder Acyl in Betracht. Außerdem kann R' für eine polymere Kette, z. B.  $Z(\text{CHR}''\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}'''$  oder  $Z(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}''')_x\text{R}'''$  stehen, wobei Z für ein Brückenglied aus 0 bis 20 Atomen steht, wovon benachbarte Atome
- 45 Bestandteil eines gesättigten oder ungesättigten, carbocyclischen oder heterocyclischen Rings sein können steht und R'' und R''' unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl,

Aralkyl oder Acyl stehen und x für eine ganze Zahl von 1 bis 240, vorzugsweise 1 bis 60, steht. Beispiele für Brückenglieder Z sind  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}')-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  und dergleichen.

5 Bevorzugte Liganden weisen die allgemeine Formel II auf

10



worin die Reste

15

X unabhängig voneinander für O oder NR stehen,

R unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen und

20

R' für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Aralkyloxy, Alkylamino, Di(alkyl)amino, Cycloalkylamino, N-Cycloalkyl-N-alkylamino, Di(cycloalkyl)amino, Arylamino, N-Aryl-N-alkylamino, Di(aryl)amino, Aralkylamino, N-Aralkyl-N-alkylamino, N-Aralkyl-N-arylamino, Di(aralkyl)amino, Acyl oder Carbamoyl steht.

25

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bedeuten, soweit nicht anders angegeben, die Ausdrücke (auch in Wortzusammensetzungen, wie Alkylamino und dergleichen):

30

"Alkyl" geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, vorzugsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl, insbesondere  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl, besonders bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl;

35

40

45

"Cycloalkyl" vorzugsweise  $\text{C}_5$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkyl, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl;

"Halogenalkyl" vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, d. h. einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Iodethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl und

15 Nonafluorbutyl;

"Aryl" vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-Aryl, wie Phenyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracinyl, Phenantrenyl, Naphthacenyl; insbesondere Phenyl oder Naphthyl;

20

"Aralkyl" vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyl, insbesondere Phenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Benzyl oder Phenethyl;

"Alkoxy" vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy mit einer Alkylgruppe vorzugsweise wie vorstehend definiert;

25

"Cycloalkyloxy" vorzugsweise C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyloxy mit einer Cycloalkylgruppe vorzugsweise wie vorstehend definiert;

30 "Aryloxy" vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>-Aryloxy mit einer Arylgruppe vorzugsweise wie vorstehend definiert;

"Aralkyloxy" vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkyloxy mit einer Aralkylgruppe vorzugsweise wie vorstehend definiert; und

35

"Acyl" vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>21</sub>-Acyl, wie Formyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylcarbonyl mit einer Alkylgruppe vorzugsweise wie vorstehend definiert.

"Carbamoyl" vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>21</sub>-Carbamoyl, wie Aminocarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaminocarbonyl, C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>-Arylaminocarbonyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkylaminocarbonyl mit einer Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe vorzugsweise wie vorstehend definiert.

40

Die Reste X stehen vorzugsweise für O, NCH<sub>3</sub> oder NH, insbesondere

45 für O.

Besonders bevorzugt stehen die Reste R unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder Phenyl, insbesondere Methyl, t-Butyl, Trifluormethyl oder Phenyl.

- 5 Besonders bevorzugte Liganden sind unter 2-Cyclohexyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan, 2-Phenyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan, 2-t-Butyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan, 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan und 2-Phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan ausgewählt.

- Zur Herstellung 6,9,10-trioxasubstituierter Liganden der Formel I  
15 kann man z. B. Phosphan oder ein primäres Phosphin mit einem 1,3-Diketon, z. B. 2,4-Pentandion oder substituierten 2,4-Pentandionen, wie Perfluor-2,4-pentandion oder 1,1,1,5,5,5-Hexafluor-2,4-pentandion, unter Säurekatalyse umsetzen. Die Verbindungen der Formel I werden im Allgemeinen in hoher Reinheit er-  
20 halten und können ohne weitere Aufreinigung unmittelbar verwendet werden. Bezüglich geeigneter Reaktionsbedingungen wird auf J. Am. Chem. Soc. 1961, Vol. 83, 3279-3282 und Chem. Comm. 1999 (10), 901-902 verwiesen.

- 25 Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Species der allgemeinen Formel  $H_xM_y(CO)_zL_q$  gebildet, worin M für Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und/oder Platin, L für einen Liganden der allgemeinen Formel I und q, x, y, z für  
30 ganze Zahlen in Abhängigkeit von der Wertigkeit und Art des Metalls stehen. Die Komplexe können gewünschtenfalls zusätzlich weitere Liganden aufweisen, die vorzugsweise ausgewählt sind unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- und Alkylsulfonaten, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen,  
35 stickstoffhaltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ether, PF<sub>3</sub> sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- und Phosphit-Liganden, die nicht der Formel I entsprechen.

- 40 Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in-situ in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor hergestellt. Gewünschtenfalls können die Ligand-Metall-Komplexe jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung  
45 kann man z. B. wenigstens einen Ligand der Formel I, eine Verbindung unter einem Komplex von Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und/oder Platin, gegebenenfalls wenigstens einen weiteren

Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

- 5 Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-Salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kaliumrhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylate, wie Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) usw. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) usw. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.
- 10
- 15 Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)-chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)-oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren, wie  $K_2RuO_4$  oder  $KRuO_4$  oder Komplexverbindungen, wie  $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ . Auch können die Metall-
- 20 carbonyle des Rutheniums, wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Triorganophosphine ersetzt sind, wie  $Ru(CO)(PPh_3)_2$  verwendet werden.
- 25 Geeignete Palladium-, Iridium- und Platin-Verbindungen und -komplexe sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Metall um Rhodium.
- 30 Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$  und Lewis-Basen.

Das Molmengenverhältnis von Ligand der Formel I zu Metall liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 50:1 bis 1:1, vorzugs-

35 weise 10:1 bis 1:1.

Als Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen

40 z. B. Olefine, wie  $\alpha$ -Olefine, interne lineare und interne verzweigte Olefine. Geeignete  $\alpha$ -Olefine sind z. B. Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen usw.



Geeignete interne lineare Olefine sind vorzugsweise C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen usw.

- 5 Geeignete interne verzweigte Olefine sind vorzugsweise C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Olefine, wie 2-Methyl-2-buten, 2-Methyl-2-penten, 3-Methyl-2-penten.

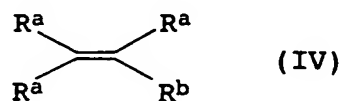
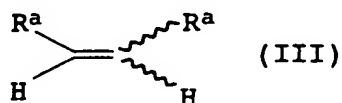
- Bevorzugte Einsatzmaterialien sind Oligo- oder Poly(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkene), bei denen es sich um die Oligomerisations- oder Polymerisations-  
 10 produkte von C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenen, wie Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Penten oder Hexenen, handelt. Bevorzugte Beispiele sind Trimerpropen, Dimerbuten, Trimerbuten und Dimerhexen sowie Polyisobuten mit 20 bis 400 Kohlenstoffatomen. Bei den Oligo- oder Poly(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alkenen) handelt es sich in der Regel um Gemische im  
 15 Wesentlichen einfach ungesättigter Olefinisomere mit einem Anteil interner verzweigter Olefine.

Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 4-Isobutylstyrol usw.

20

- Geeignete ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind weiterhin  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, Diacrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pentensäureme-  
 25 thylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Acrylsäurealkylester, Methacrylsäurealkylester, ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylnitril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether usw.

- 30 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen besonders zum Tragen, wenn man als ethylenisch ungesättigte Verbindung wenigstens eine lineare Verbindung mit interner Doppelbindung, d. h. eine Verbindung der allgemeinen Formel III, und/oder wenigstens eine Verbindung mit interner verzweigter Doppelbindung,  
 35 d. h. eine Verbindung der allgemeinen Formel IV, verwendet.



40

worin die Reste

- R<sup>a</sup> unabhängig voneinander für von Wasserstoff verschiedene Re-  
 45 ste, insbesondere Alkyl, stehen und

R<sup>b</sup> für Wasserstoff oder einen von Wasserstoff verschiedenen Rest, insbesondere Alkyl, steht.

Die Summe der Kohlenstoffzahlen der Reste R<sup>a</sup> in der Formel III beträgt vorzugsweise 2 bis 30, insbesondere 2 bis 12. Die Summe der Kohlenstoffzahlen der Reste R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> in der Formel IV beträgt vorzugsweise 3 bis 30, insbesondere 3 bis 12. Bevorzugte Beispiele derartiger Verbindungen sind die oben angesprochenen internen linearen und internen verzweigten Olefine.

10

Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, S. 743ff

15 beschrieben.

Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden üblicherweise in Form eines Gemisches, dem sogenannten Synthesegas eingesetzt. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 70:30, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Insbesondere wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1:1 eingesetzt.

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 80 bis 180 °C, vorzugsweise etwa 100 bis 160 °C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 10 bis 100 bar, insbesondere 10 bis 80 bar. Die optimale Temperatur und der optimale Druck sind von der eingesetzten ethylenisch ungesättigten Verbindung abhängig. So werden  $\alpha$ -Olefine besonders bevorzugt bei Temperaturen von 80 bis 120 °C und einem Druck von 10 bis 40 bar hydroformyliert. Interne und interne verzweigte Olefine werden bevorzugt bei Temperaturen von 120 bis 180 °C und einem Druck von 2 bis 80 bar hydroformyliert, wobei interne lineare Olefine insbesondere bei 2 bis 20 bar und interne verzweigte Olefine insbesondere bei 40 bis 80 bar umgesetzt werden.

Die katalytisch aktiven Ligand-Metall-Komplexe lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen, gegebenenfalls nach Aufarbeitung, erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

45

Bei der Hydroformylierung können Lösungsmittel mitverwendet werden, wie die hochsiedenden Folgereaktionsprodukte der Aldehyde, die bei der Hydroformylierung entstehen. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und 5 Xylol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ether, wie 2,5,8-Trioxanonan (Diglyme), Diethylether und Anisol, Sulfone, wie Sulfolan, oder Ester, wie 3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl-1-isobutyrat (Ternanol).

10 Die Erfindung wird durch die folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher veranschaulicht:

#### Beispiele

Die Synthese der Liganden erfolgte analog zu der in J. Am. Chem.

- 15 Soc. 1961, Vol. 83, 3279 + 3282 und Chem. Colum. 1999 (10) 901-902 beschriebenen Herstellungsweise. Das in den Beispielen verwendete Dimerbuten wurde durch Dimerisierung eines 1-Buten und 2-Buten enthaltenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisches an einem heterogenen, Nickel enthaltenden Katalysator erhalten. Es enthielt 20 etwa 20 Gew.-% interne verzweigte Olefine. Die Abkürzung "acac" steht für Acetylacetonat; "L:M" steht für das molare Verhältnis von Ligand zu Metall.

#### Beispiel 1:

- 25 Hydroformylierung von 1-Octen mit 2-Cyclohexyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

0,9 mg Rh(CO)<sub>2</sub>acac und 52 mg 2-Cyclohexyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm Rh, L:M = 50:1) wurden zusammen eingewogen, in 3 g Toluol gelöst und bei 30 100 °C mit 10 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 3 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 98 %, die Aldehydselektivität 99 %.

35

#### Beispiel 2:

Hydroformylierung von Dimerbuten mit 2-Cyclohexyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

- 40 3 mg Rh(CO)<sub>2</sub>acac und 35 mg 2-Cyclohexyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm Rh, L:M = 10:1) wurden zusammen eingewogen, in 10 g Toluol gelöst und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 10 g Dimerbuten zugegeben und 4 h 45 bei 160 °C und 60 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 94 %, die Nonanalselektivität 99 % und die Nonanolselektivität 1 %.

## Beispiel 3:

Hydroformylierung von Dimerbuten mit 2-Cyclohexyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

5

- 3 mg  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$  und 35 mg 2-Cyclohexyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm Rh, L:M = 10:1) wurden zusammen eingewogen, in 10 g Toluol gelöst und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ ) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 10 g Dimerbuten zugegeben und 4 h bei 140 °C und 60 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 94 %, die Nonanalselektivität 99 %, die Nonanolselektivität 1 %.

## Beispiel 4:

- 15 Hydroformylierung von 1-Octen mit 2-Phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

- 3 mg  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$  und 125,6 mg 2-Phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm Rh, L:M = 50:1) wurden separat, in insgesamt 10 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ ) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 10 g 1-Octen zugegeben und 4 h bei 100 °C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 29 %, die Aldehydselektivität 100 %.

25

## Beispiel 5:

Hydroformylierung von Dimerbuten mit 2-Phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

- 30 3 mg  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$  und 25,1 mg 2-Phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm Rh, L:M = 10:1) wurden separat in insgesamt 10 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ ) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 10 g Dimerbuten zugegeben und 4 h bei 160 °C und 80 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 88 %, die Nonanalselektivität 89 %, die Nonanolselektivität 2 %.

## Beispiel 6:

- 40 Hydroformylierung von 1-Octen mit 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

- 0,75 mg  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$  und 28,6 mg 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm, L:M = 30:1) wurden separat in insgesamt 2,5 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ ) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 2,5 g 1-Octen zugegeben und 4 h

bei 100°C und 10 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 98%, die Aldehydselektivität 100% und die Linearität 56%.

#### Beispiel 7

- 5 Hydroformylierung von Dimerbuten mit 2-Cyclohexyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

3 mg Rh(CO)<sub>2</sub>acac und 6,9 mg 2-Cyclohexyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm Rh, L:M = 2:1) wurden separat in insgesamt 10 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 10 g Dimerbuten zugegeben und 4 h bei 140°C und 60 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 74%, die Nonanalselektivität 100%.

15

#### Beispiel 8

Hydroformylierung von Dimerbuten mit 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

- 20 3 mg Rh(CO)<sub>2</sub>acac und 38,1 mg 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm Rh, L:M = 10:1) wurden separat in insgesamt 10 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 10 g Dimerbuten zugegeben und 4 h bei 140°C und 40 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 48%, die Nonanalselektivität 100%.

#### Beispiel 9

- 30 Hydroformylierung von Dimerbuten mit 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

3 mg Rh(CO)<sub>2</sub>acac und 38,1 mg 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm Rh, L:M = 10:1) wurden separat in insgesamt 10 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 10 g Dimerbuten zugegeben und 4 h bei 140°C und 60 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 74%, die Nonanalselektivität 99%, die Nonanolselektivität 1%.

#### 40 Beispiel 10

Hydroformylierung von Dimerbuten mit 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

- 45 3 mg Rh(CO)<sub>2</sub>acac und 38,1 mg 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm Rh, L:M = 10:1) wurden separat in insgesamt 10 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) begast. Nach

30 min wurde entspannt, dann wurden 10 g Dimerbuten zugegeben und 4 h bei 140°C und 80 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 88%, die Nonanalselektivität 99%, die Nonanolselektivität 1%.

#### 5 Beispiel 11

Hydroformylierung von Dimerbuten mit 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

2 mg Rh(CO)<sub>2</sub>acac und 38,1 mg 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm Rh, L:M = 10:1) wurden separat in insgesamt 10 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 10 g Dimerbuten zugegeben und 4 h bei 160°C und 40 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 44%, die Nonanalselektivität 98%, die Nonanolselektivität 2%.

#### Beispiel 12

Hydroformylierung von Dimerbuten mit 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

3 mg Rh(CO)<sub>2</sub>acac und 38,1 mg 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm Rh, L:M = 10:1) wurden separat in insgesamt 10 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 10 g Dimerbuten zugegeben und 4 h bei 160°C und 60 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 72%, die Nonanalselektivität 94%, die Nonanolselektivität 3%, der Aldolanteil 3%.

30

#### Beispiel 13

Hydroformylierung von Dimerbuten mit 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan

3 mg Rh(CO)<sub>2</sub>acac und 38,1 mg 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan (60 ppm Rh, L:M = 10:1) wurden separat in insgesamt 10 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) begast. Nach 30 min wurde entspannt, dann wurden 10 g Dimerbuten zugegeben und 4 h bei 160°C und 80 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 83%, die Nonanalselektivität 89%, die Nonanolselektivität 5%, der Aldolanteil 6%.

## Vergleichsbeispiel A

Hydroformylierung von Dimerbuten mit 1,3-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)propan

5

- 3 mg Rh(CO)<sub>2</sub>acac und 274 mg 1,3-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)propan (60 ppm Rh, L:M = 50:1) wurden zusammen eingewogen, in 10 g Toluol gelöst und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 10 g Dimerbuten zugegeben und 4 h bei 160 °C und 80 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 2 %, die Nonanalselektivität 100 %.

## Vergleichsbeispiel B

- 15 Hydroformylierung von Dimerbuten mit 1,3-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)propan

Vergleichsbeispiel A wurde mit einem L:M = 10:1 wiederholt. Dabei

- 20 wurde dasselbe Ergebnis wie in Vergleichsbeispiel A erhalten.

## Vergleichsbeispiel C

Hydroformylierung von 2-Octen mit 1,3-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)propan

25

- 3 mg Rh(CO)<sub>2</sub>acac und 274 mg 1,3-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxa-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decyl)propan (60 ppm Rh, L:M = 50:1) wurden zusammen eingewogen, in 10 g Toluol gelöst und bei 100 °C mit 10 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) begast. Nach 30 min. wurde entspannt, dann wurden 10 g 2-Octen zugegeben und 4 h bei 160 °C und 80 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 14 %, die Aldehydselektivität 79 %.

## Vergleichsbeispiel D

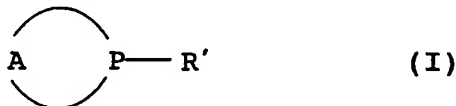
- 35 Hydroformylierung von Dimerbuten mit Triphenylphosphan

7,5 g Rh(CO)<sub>2</sub>acac und 157 mg Triphenylphosphan (60 ppm Rh, L:M = 20:1) wurden separat in insgesamt 25 g Toluol gelöst, vermischt und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) begast. Nach

- 40 30 min wurde entspannt, dann wurden 25,1 g Dimerbuten zugegeben und 4 h bei 160°C und 60 bar hydroformyliert. Der Umsatz betrug 9%, die Nonanalselektivität 47%.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter  
 5 Verbindungen, bei dem man wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung in Gegenwart eines Ligand-Metall-Komplexes von Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und/oder Platin mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff umsetzt, wobei der Ligand-Metall-Komplex einen Monophosphin-, Monophosphinit- oder  
 10 Monophosphinamidit-Liganden der allgemeinen Formel I

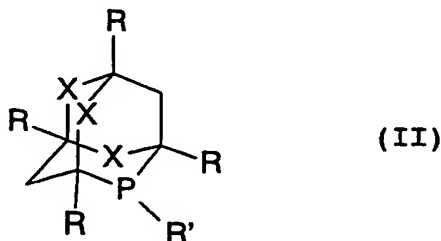


15

umfasst, worin

- 20 A zusammen mit dem Phosphoratom, an das es gebunden ist, einen 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1{3,7}]decylrest bildet, in dem gegebenenfalls ein oder mehrere nichtbenachbarte Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind und der gegebenenfalls substituiert ist, und
- 25 R' für Wasserstoff oder einen über ein Kohlenstoffatom oder Sauerstoffatom oder Stickstoffatom gebundenen organischen Rest eines Molekulargewichts von bis zu 20 000 steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Ligand die allgemeine  
 30 Formel II aufweist



35

worin die Reste

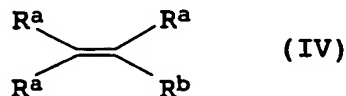
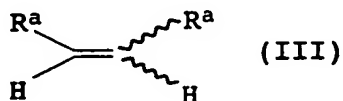
40

X unabhängig voneinander für O oder NR stehen,

45



- R unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen und
- R' für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Aralkyloxy, Alkylamino, Di(alkyl)amino, Cycloalkylamino, N-Cycloalkyl-N-alkylamino, Di(cycloalkyl)amino, Arylamino, N-Aryl-N-alkylamino, Di(aryl)amino, Aralkylamino, N-Aralkyl-N-alkylamino, N-Aralkyl-N-arylamino, Di(aralkyl)amino, Acyl oder Carbamoyl steht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Reste R unabhängig voneinander für Methyl, t-Butyl, Trifluormethyl oder Phenyl stehen.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Ligand unter 2-Cyclohexyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan, 2-Octyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan, oder 2-Phenyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan, 2-t-Butyl-2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan oder 2-Phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1{3,7}]decan ausgewählt ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man als ethylenisch ungesättigte Verbindung wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel III oder IV verwendet,



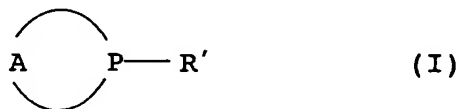
worin die Reste

- Ra unabhängig voneinander für von Wasserstoff verschiedene Reste stehen und

Rb für Wasserstoff oder einen von Wasserstoff verschiedenen Rest steht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man als ethylenisch ungesättigte Verbindung ein Oligo- oder Poly(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-alken) verwendet.

7. Ligand-Metall-Komplex, umfassend ein unter Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und/oder Platin ausgewähltes Metall und wenigstens einen Monophosphin-, Monophosphinit- oder Monophosphinamidit-Liganden der allgemeinen Formel I

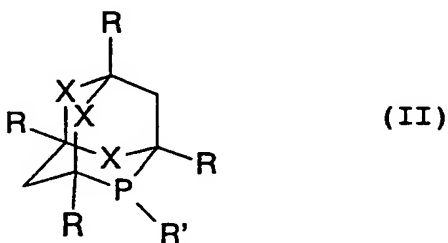


umfasst, worin

A zusammen mit dem Phosphoratom, an das es gebunden ist, ein 2-Phospha-tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decylrest bildet, in dem gegebenenfalls ein oder mehrere nichtbenachbarte Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sind und der gegebenenfalls substituiert ist, und

R' für einen über ein Kohlenstoffatom, Sauerstoffatom oder Stickstoffatom gebundenen organischen Rest eines Molekulargewichts von bis zu 20 000 steht.

8. Ligand-Metall-Komplex nach Anspruch 7, wobei der Ligand die allgemeine Formel II aufweist



worin die Reste

X unabhängig voneinander für O oder NR stehen,

R unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen und

R' für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Aralkyloxy, Alkylamino, Di(alkyl)amino, Cycloalkylamino, N-Cycloalkyl-N-alkylamino, Di(cycloalkyl)amino, Arylamino, N-Aryl-N-alkylamino, Di(aryl)amino, Aralkylamino, N-Aralkyl-N-alkylamino, N-Aralkyl-N-arylamino, Di(aralkyl)amino, Acyl oder Carbamoyl steht.

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/50 B01J31/24 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 42717 A (SHELL INT RESEARCH) 1 October 1998 (1998-10-01) cited in the application page 3, line 9 - line 21 ---	1-8
X	GEE, VICTORIA ET AL: "Bis(phospha-adamantyl)alkanes: a new class of very bulky diphosphines" CHEM. COMMUN. (CAMBRIDGE), no. 10, 1999, pages 901-902, XP001010653 cited in the application the whole document --- -/-	7,8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2001

Date of mailing of the international search report

20/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CARRAZ, CHARLES-ANTOINE ET AL: "Titanium Complexes of Sterically Demanding Cage-Phosphinimide Ligands" ORGANOMETALLICS, vol. 19, no. 19, 2000, pages 3791-3796, XP002173920 the whole document	7,8
A	GB 1 573 422 A (SHELL INT RESEARCH) 20 August 1980 (1980-08-20) page 3 -page 4	1,7

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9842717 A	01-10-1998	AU 7428498 A	20-10-1998
		EP 0971940 A	19-01-2000
		US 6156934 A	05-12-2000
		ZA 9802476 A	23-03-1998
GB 1573422 A	20-08-1980	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C07C45/50 B01J31/24 C07F15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

# B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C B01J C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

# C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 42717 A (SHELL INT RESEARCH) 1. Oktober 1998 (1998-10-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 9 - Zeile 21 ---	1-8
X	GEE, VICTORIA ET AL: "Bis(phospha-adamantyl)alkanes: a new class of very bulky diphosphines" CHEM. COMMUN. (CAMBRIDGE), Nr. 10, 1999, Seiten 901-902, XP001010653 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument --- -/-	7,8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bader, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CARRAZ, CHARLES-ANTOINE ET AL: "Titanium Complexes of Sterically Demanding Cage-Phosphinimide Ligands" ORGANOMETALLICS, Bd. 19, Nr. 19, 2000, Seiten 3791-3796, XP002173920 das ganze Dokument	7,8
A	GB 1 573 422 A (SHELL INT RESEARCH) 20. August 1980 (1980-08-20) Seite 3 -Seite 4	1,7

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9842717 A	01-10-1998	AU 7428498 A	20-10-1998
		EP 0971940 A	19-01-2000
		US 6156934 A	05-12-2000
		ZA 9802476 A	23-03-1998
GB 1573422 A	20-08-1980	KEINE	